

CLIPPEDIMAGE= JP410033958A

PAT-NO: JP410033958A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10033958 A

TITLE: TREATMENT BY COMPOSITE  
REVERSE OSMOSIS MEMBRANE

PUBN-DATE: February 10, 1998

→ Not prior art

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIROSE, MASAHIKO

ITO, HIROYOSHI

TANAKA, KAZUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NITTO DENKO CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08197988

APPL-DATE: July 26, 1996

INT-CL (IPC): B01D071/56;B01D061/02  
;B01D069/12 ;B01D071/82 ;C08G073/02  
;C09D179/02

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a water treatment method by which a solution containing cationic organic substances and/or amphoteric organic substances can be treated stably at high liquid filtering flow rate while employing a composite reverse osmosis membrane having a polyamide type skin layer which can be operated at low running cost.

**SOLUTION:** A salt solution containing cationic organic substances and/or amphoteric organic substances is desalinated by a composite reverse osmosis membrane comprising a negative charge-bearing crosslinked polyamide type skin layer and a finely porous supporting body to support the skin layer and the

surface of the skin layer is coated with an organic polymer layer having a positive charge-bearing group and the skin layer is synthesized by a multi-functional amine compound having two or more reactive amino groups and a multi-functional halogen compound having two or more reactive acid halide groups.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-33958

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 D 71/56			B 01 D 71/56	
61/02			61/02	
69/12			69/12	
71/82			71/82	
// C 08 G 73/02	NTC		C 08 G 73/02	NTC
審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全8頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平8-197988	(71)出願人 000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	平成8年(1996)7月26日	(72)発明者 廣瀬 雅彦 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72)発明者 伊藤 弘喜 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72)発明者 田中 和男 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】複合逆浸透膜による処理方法

(57)【要約】

【課題】運転ランニングコストの安いポリアミド系のスキン層を持つ複合逆浸透膜を用いて、カチオン系有機物および/または両性系有機物を含む溶液を、高い透水量でかつ安定して処理できる水処理方法を提供する。

【解決手段】スキン層の表面が正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されている、2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能性アミン化合物と2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物とから合成された負荷電性架橋ポリアミド系スキン層とこれを支持する微多孔性支持体とからなる複合逆浸透膜で、カチオン系有機物および/または両性系有機物を含む塩溶液を脱塩処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液を複合逆浸透膜で処理する方法において、処理に使用する複合逆浸透膜が、ポリアミド系スキン層とこれを支持する微多孔性支持体とからなる複合逆浸透膜で、上記ポリアミド系スキン層が2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能性アミン化合物と、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物から合成された負荷電性架橋ポリアミド系スキン層であり、前記スキン層の表面が正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されていることを特徴とする複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項2】 複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の比表面積が3以上である請求項1記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項3】 複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層が全芳香族架橋ポリアミドからなる請求項1または2のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項4】 複合逆浸透膜の性能が、操作圧力15kgf/cm<sup>2</sup>、温度25°Cにて塩化ナトリウム1500ppmを含有するpH6.5の水溶液で評価したときに、塩の膜透過阻止率が90%以上、透過水量が1m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日以上である請求項1～3のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項5】 ポリアミド系スキン層の表面を被覆している正荷電性基を有する有機重合体層が、架橋された有機重合体膜である請求項1～4のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項6】 正荷電性基を有する有機重合体層が、4級アンモニウム基および水酸基を有する重合体の分子内および／または分子間架橋有機重合体層である請求項1～5のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項7】 正荷電性基を有する有機重合体膜が、ポリエチレンイミンを架橋した有機重合体層である請求項1～5のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液中の成分を選択的に分離するために複合逆浸透膜を利用した処理方法に関する。詳しくは、処理に使用する複合逆浸透膜が、ポリアミド系スキン層の表面を正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されている複合逆浸透膜による溶液の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の複合逆浸透膜を用いて、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液の脱塩を行なう場合、酢酸セルロース系逆浸透膜はカチオン系有機物および／または両性系有機物を吸着しにくいので、

比較的透過水量は安定しているが、現在市販されている酢酸セルロース系逆浸透膜はいずれも30kgf/cm<sup>2</sup>

<sup>2</sup> 前後の運転圧力が必要で、電気代等のランニングコストが高い。一方15kgf/cm<sup>2</sup> 前後の運転圧力で運転が可能なポリアミド系のスキン層を持つ複合逆浸透膜は一般に若干負荷電性であるために、溶液中のカチオン系有機物および／または両性系有機物が膜に吸着して透過水量が著しく低下し運転が不可能であった。特にカチオン系界面活性剤および／または両性系界面活性剤を含むような下水の複合逆浸透膜を使う高度処理において

10 は、安定して運転することができなかった。また、超純水製造用途において、アニオン交換樹脂などからのカチオン性モノマーの溶出がある液の処理においても上記の吸収現象のため透過水量が著しく低下するので、あらかじめ複合逆浸透膜エレメントの本数を増やしておいて透過水量の低下分を補うなど高いコストがかかっていた。従って、ポリアミド系のスキン層を持つ複合逆浸透膜を用いて、これらのカチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液の脱塩や濃縮などを行うことができる処理方法が期待されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、運転ランニングコストの安いポリアミド系のスキン層を持つ複合逆浸透膜を用いて、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液を、高い透過水量でかつ安定して処理できる脱塩や有効成分の濃縮などに有効な水処理方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明の複合逆浸透膜による処理方法は、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液を複合逆浸透膜で処理する方法において、処理に使用する複合逆浸透膜が、ポリアミド系スキン層とこれを支持する微多孔性支持体とからなる複合逆浸透膜で、上記ポリアミド系スキン層が2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能性アミン化合物と、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物から合成された負荷電性架橋ポリアミド系スキン層であり、前記スキン層の表面が正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されていることを特徴とする。ポリアミド系スキン層の表面を正荷電性基を有する有機重合体層で被覆することにより、カチオン系有機物および／または両性系有機物が前記ポリアミド系スキン層に吸着されることを防止でき、複合逆浸透膜の透過水量の低下がなく、安定して連続運転することができる。

40 50 【0005】 前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の比表面積が3以上であることが好ましい。ポリアミド系スキン層の比表面積を3以上とすることにより、良好な透過水量を実現でき好ましい。また、ポリアミド系スキン

層の比表面積の上限は特に限定はないが、通常1000以下であることが好ましい。尚、本発明において用いる前記スキン層の比表面積とは、次の式で定義される。

【0006】スキン層の比表面積=(スキン層の表面積)／(微多孔性支持体の表面積)

上記スキン層の表面積は、微多孔性支持体と接触している面と反対側の面、即ち供給される処理対象となる液と接触する側の面の表面積を表している。一方、微多孔性支持体の表面積は、前記スキン層と接触している面の表面積を表している。

【0007】上記表面積及び比表面積を求める方法は、一般的な表面積や比表面積を求める手法に従い求めることができ、特に手法が限定されるものではない。例えば、表面積測定装置や比表面積測定装置、走査電子顕微鏡(SEM, FE-SEM)、透過電子顕微鏡(TEM)等が挙げられる。

【0008】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、前記複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層が全芳香族架橋ポリアミドであることが好ましい。前記スキン層として全芳香族架橋ポリアミドからなるスキン層を用いることにより、脂肪族ポリアミドからなるスキン層を用いた場合に比べて、耐薬品性等の化学的耐性が優れており、長期使用などによって付着したスライムやスケールなどを化学洗浄によって除去した後、再使用する場合に性能の低下がなく好ましい。

【0009】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、複合逆浸透膜の性能が、操作圧力15kgf/cm<sup>2</sup>、温度25°Cにて塩化ナトリウム1500ppmを含有するpH6.5の水溶液で評価したときに、塩の膜透過阻止率が90%以上、透過水量が1m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日以上であることが好ましい。透過水量が高いほど低圧で運転できるため、電気代等のランニングコストが安くできる為好ましい。更に好ましくは透過水量が1.2m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日以上である。

【0010】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、前記複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の表面を被覆している正荷電性基を有する有機重合体層が架橋されていることが好ましい。架橋された有機重合体層とすることにより、連続運転時や薬品による洗浄時などに、表面を被覆している正荷電性基を有する有機重合体層の部分的脱落を防止でき、カチオン系有機物および/または両性系有機物による透過水量低下抑制効果の低下を防止することができ好ましい。

【0011】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、前記複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の表面を被覆している正荷電性基を有する有機重合体層が、4級アンモニウム基および水酸基を有する重合体の分子内および/または分子間架橋有機重合体層であることが好ましい。この架橋有機重合体層は製造が容易であり、且つ、前述した処理性能を効率よく発揮でき

好ましい。

【0012】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、前記複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の表面を被覆している正荷電性基を有する有機重合体層が、ポリエチレンイミンを架橋した有機重合体層であることが好ましい。この架橋有機重合体層は製造が容易であり、且つ、前述した性能を効率よく発揮でき好ましい。

【0013】

10 【発明の実施の形態】本発明に使用される逆浸透膜の製造方法自体は、上記特性を満足する複合逆浸透膜が得られる製法であれば、特に限定されず、例えば、ポリアミド系スキン層を有する複合逆浸透膜の従来知られている各種の製造法を参照して製造することができる。

【0014】前記した本発明に使用される複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層は、たとえば2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物と、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化合物との界面重締合反応時に、溶解度パラメーターが8~14(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>の化合物、例えばアルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、ハロゲン化炭化水素類、及び含硫黄化合物類などから選ばれる少なくとも一つの化合物の存在させることにより製造することができる。かかるアルコール類としては、例えば、エタノール、プロパンール、ブタノール、ブチルアルコール、1-ペントノール、2-ペントノール、t-アミルアルコール、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、ウンデカノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサンノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ネオペンチルグリコール、t-ブタノール、ベンジルアルコール、4-メチル-2-ペントノール、3-メチル-2-ブタノール、ベンチルアルコール、アリルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が挙げられる。

30 【0015】またエーテル類としては例えば、アニソール、エチルイソアミルエーテル、エチル-t-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クラウンエーテル、クレジルメチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジグリシジルエーテル、シネオール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、トリオキサン、ジクロロエチルエーテル、ブチルフェニルエーテル、フラン、メチル-t-ブチルエーテル、モノジクロロジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレ

20 ノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ネオペンチルグリコール、t-ブタノール、ベンジルアルコール、4-メチル-2-ペントノール、3-メチル-2-ブタノール、ベンチルアルコール、アリルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が挙げられる。

40 【0016】またエーテル類としては例えば、アニソール、エチルイソアミルエーテル、エチル-t-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クラウンエーテル、クレジルメチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジグリシジルエーテル、シネオール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、トリオキサン、ジクロロエチルエーテル、ブチルフェニルエーテル、フラン、メチル-t-ブチルエーテル、モノジクロロジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレ

シグリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレンクロロヒドリン等が挙げられる。

【0016】またケトン類としては例えば、エチルブチルケトン、ジアセトンアルコール、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0017】またエステル類としては例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル等が挙げられる。

【0018】またハロゲン化炭化水素類としては例えば、アリルクロライド、塩化アミル、ジクロロメタン、ジクロロエタン等が挙げられる。また含硫黄化合物類としては例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオラン等が挙げられる。

【0019】これらの中でも特にアルコール類、エーテル類が好ましい。これらの化合物は単独であるいは複数で存在させることができ。これらの溶解度パラメーターが8~14 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> の化合物の使用量は、その化合物の種類や界面重縦合に用いられる多官能性アミン化合物、多官能性酸ハロゲン化合物の種類や、前記多官能性アミン化合物を含む溶液(以下溶液Xと言う)あるいは多官能性酸ハロゲン化合物を含む溶液(以下溶液Yと言う)のいずれの方に添加するかなどによって異なるので、特に限定するものではないが、溶液Xに溶解度パラメーターが8~14 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> の物質(以下物質Zと言う)を添加する場合、その好ましい添加量は溶液Xと物質Zの合計重量に基いて10~50重量%である。10重量%未満では水透過性を向上させる効果が十分発揮されない傾向にあり、50重量%を越えると塩の膜透過阻止率が低下する傾向となる。また溶液Yに物質Zを添加する場合、その好ましい添加量は溶液Yと物質Zの合計重量に基いて0.001~10重量%である。0.001重量%未満では水透過性を向上させる効果が十分発揮されない傾向にあり、10重量%を越えると塩の膜透過阻止率が低下する傾向となる。尚、この溶解度パラメーターが8~14 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> の化合物は前記多官能性アミン化合物を含む溶液あるいは多官能性酸ハロゲン化合物を含む溶液の少なくとも一方、あるいは、両方に添加してもよい。

【0020】この溶解度パラメーターが8~14 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> の化合物の使用量や種類を適宜選定することにより、ポリアミド系スキン層の比表面積などを調整することができる。

【0021】前記した本発明に使用される複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層は、前述した様に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能性アミン化合物と、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化合物との界面重縦合反応によって合成されるが、用いられる多官能性アミン化合物としては、2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能アミンであれば特に限定されず、芳香族、脂肪族、または脂環式の多官能アミンが挙げられる。

【0022】かかる芳香族多官能アミンとしては、例えば、炭素数6~11の芳香族多官能アミンが挙げられ、具体的には、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,2,4-トリアミノベンゼン、8,5-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等が挙げられる。

【0023】また脂肪族多官能アミンとしては、例えば、炭素数2~11の脂肪族多官能アミンが挙げられ、具体的には、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン等が挙げられる。

【0024】また、脂環式多官能アミンとしては、例えば、炭素数4~11の脂環式多官能アミンが挙げられ、具体的には、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ビペラジン、2,5-ジメチルビペラジン、4-アミノメチルビペラジン等が挙げられる。

【0025】これらのアミンは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの多官能性アミン化合物のうち、特に芳香族多官能アミンが好ましい。また本発明で用いられる多官能性酸ハロゲン化物としては、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化合物であれば特に限定されず、芳香族、脂肪族、脂環式等の多官能性酸ハロゲン化物が挙げられる。

【0026】かかる芳香族多官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、炭素数8~16の芳香族多官能性酸ハロゲン化物が挙げられ、具体的には、トリメシン酸クロライド、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、ビフェニルジカルボン酸クロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸クロライド、ベンゼンジスルホン酸クロライド、クロロスルホニルベンゼンジカルボン酸クロライド等が挙げられる。

【0027】また脂肪族多官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、炭素数4~12の脂肪族多官能性酸ハロゲン化物が挙げられ、具体的には、プロパントリカルボン酸クロライド、ブタントリカルボン酸クロライド、ペントアントリカルボン酸クロライド、グルタルリハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。

【0028】また脂環式多官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、炭素数6~14の脂環式多官能性酸ハロゲ

ン化物が挙げられ、具体的には、シクロプロパントリカルボン酸クロライド、シクロブタンテトラカルボン酸クロライド、シクロペニタントリカルボン酸クロライド、シクロペニタントラカルボン酸クロライド、シクロヘキサントリカルボン酸クロライド、テトラハイドロフランテトラカルボン酸クロライド、シクロペニタジカルボン酸クロライド、シクロブタンジカルボン酸クロライド、シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、テトラハイドロフランジカルボン酸クロライド等が挙げられる。

【0029】これらの酸ハライドは単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。これらの多官能性酸ハロゲン化物のうち、特に芳香族多官能性酸ハロゲン化物が好ましい。

【0030】また、ポリアミド系スキン層は、架橋されていることが必要であるので、多官能性アミン化合物および多官能性酸ハロゲン化物の一方もしくは両方の少なくとも一部として3官能以上の多官能性アミン化合物および/または3官能以上の多官能性酸ハロゲン化物を使用することが必要である。もちろん多官能性アミン化合物および多官能性酸ハロゲン化物の一方もしくは両方が3官能以上の化合物であってもよい。3官能以上の多官能性アミン化合物および/または3官能以上の多官能性酸ハロゲン化物の使用量は目的とする架橋の程度によって適宜選択すればよいが、通常、使用する多官能性アミン化合物または多官能性酸ハロゲン化物の各量に対して10モル%～100モル%の範囲、より好ましくは20モル%～100モル%の範囲で用いられる。

【0031】尚、本発明において負荷電性架橋ポリアミド系スキン層の負荷電性架橋ポリアミドとは、pHが7の時のポリアミド系スキン層からなる膜の荷電が負を示すものを言う。一般にポリアミドは-NH<sub>2</sub>基と-COOH基とを有しており、酸性領域に於いては-NH<sub>2</sub>基が-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>になるため正荷電性を示す傾向が強くなり、アルカリ性領域に於いては-COOH基が-COO<sup>-</sup>になるため負荷電性を示す傾向が強くなる。通常のポリアミドではpH 7の領域では、負の荷電性が強い。

【0032】本発明においては、前記多官能性アミン化合物と前記多官能性酸ハロゲン化物とを、微多孔性支持体上で、界面重合させることにより、微多孔性支持体上に架橋ポリアミドを主成分とする薄膜、すなわち、ポリアミド系スキン層が形成された複合逆浸透膜が得られる。

【0033】本発明において前記ポリアミド系スキン層を支持する微多孔性支持体は、ポリアミド系スキン層からなる薄膜を支持し得る物であれば特に限定されず、複合逆浸透膜の微多孔性支持体として使用されている各種のものが用いられる。例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々のものを挙げることができるが、特に、化学的、機械的、熱的に安

定である点から、ポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンからなる微多孔性支持膜が好ましく用いられる。かかる微多孔性支持体は、通常、約25～125μm、好ましくは約40～75μmの厚みを有するが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0034】より詳細には、微多孔性支持体上に、前記多官能性アミン化合物（アミン成分）を含有する溶液（通常水溶液が用いられる。）からなる第1の層を形成し、次いで前記多官能性酸ハロゲン化物（酸ハライド成分）を含有する溶液（通常有機溶媒溶液が用いられる。）からなる層を前記第1の層上に形成し、界面重結合を行って、架橋ポリアミドからなる薄膜（ポリアミド系スキン層）を微多孔性支持体上に形成させることによって得ることができる。

【0035】多官能性アミン化合物を含有する溶液は、製膜を容易にし、あるいは得られる複合逆浸透膜の性能を向上させるために、さらに、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の重合体や、ソルビトール、グリセリン等のような多価アルコールを少量含有させることもできる。

【0036】また、特開平2-187135号公報に記載のアミン塩、例えばテトラアルキルアノニウムハライドやトリアルキルアミンと有機酸とによる塩等も、製膜を容易にする、アミン溶液の微多孔性支持体への吸収性を良くする、縮合反応を促進する等の点で好適に用いられる。

【0037】また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤を含有させることもできる。これらの30界面活性剤は、多官能アミン化合物を含有する溶液の微多孔性支持体への濡れ性を改善するのに効果がある。

【0038】さらに、前記界面での重結合反応を促進するため、界面重結合反応にて生成するハロゲン化水素を除去するための水酸化ナトリウムやリン酸三ナトリウムを用い、あるいは触媒として、アシル化触媒等を用いることも有益である。

【0039】前記多官能性酸ハロゲン化物を含有する溶液及び多官能性アミン化合物を含有する溶液において、多官能性酸ハロゲン化物及び多官能性アミン化合物の濃度は、特に限定されるものではないが、多官能性酸ハロゲン化物は、通常0.01～5重量%、好ましくは0.05～1重量%であり、多官能性アミン化合物は、通常0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。

【0040】このようにして、微多孔性支持体上に多官能性アミン化合物を含有する溶液を被覆し、次いでその上に多官能性酸ハロゲン化物を含有する溶液を被覆した後、それぞれ余分の溶液を除去し、次いで、通常約20～150℃、好ましくは約70～130℃で、約1～10分間、好ましくは約2～8分間加熱乾燥して、負荷電

性架橋ポリアミドからなる水透過性の薄膜、即ち負荷電性架橋ポリアミド系スキン層を形成させる。この薄膜は、その厚さが、通常約0.05~2μm、好ましくは約0.10~1μmの範囲にある。

【0041】次に本発明においては、負荷電性架橋ポリアミド系スキン層の表面が、正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されなければならない。正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されないと、カチオン系有機物および/または両性系有機物を含む溶液を処理した時に透過水量が著しく低下する。

【0042】本発明で用いる複合逆浸透膜に於いては、負荷電性架橋ポリアミド系スキン層の表面が、正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されたものであればよく、その正荷電性基を有する有機重合体の化学構造は特に限定されるものではない。但し、耐久性、長期安定性の面から、当該有機重合体は架橋するものが好ましい。

【0043】本発明においては作業性、加工性などの点から、当該有機重合体自体は溶媒に可溶であることが望ましく、そのため複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に被覆後に3次元架橋するものが好ましい。このような有機重合体としては、分子内に正荷電性基と、架橋反応を起こす官能基を持つもので、それ自体は溶媒に可溶なものが用いられる。例えば一例として、正荷電性基と共に分子内に少なくとも2つの水酸基及び/またはアミノ基を有する重合体（以下重合体Aという）や、正荷電性基と共に分子内に少なくとも2つの水酸基及び/またはアミノ基と2つの保護されたイソシアネート基を有する重合体（以下重合体Bという）などが挙げられる。

【0044】ここで正荷電性基としては、アンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基などを挙げることができる。また、保護されたイソシアネート基とは、ブロック化剤を用いてブロックされたイソシアネート基、またはアミンイミド基の形で保護されているイソシアネート基などをいう。

【0045】イソシアネート基をブロックするためのブロック化剤は、種々のものが知られており、例えば、フェノール、クレゾールなどのフェノール類、メタノール、エタノール、メチルセロソルブなどのアルコール類、メチルエチルケトオキシム、アセトアルデヒドオキシムなどのオキシム類を挙げることができる。

【0046】上記重合体Aとしては、例えばメタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの単独重合体および他の重合可能なモノマーとの共重合体、メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライドとメタクリル酸ヒドロキシエチルとの共重合体、4-ビニルピリジンとメタクリル酸ヒドロキシエチルとの共重合体の4級化物などを挙げることができる。

【0047】また、上記重合体Bとしては、例えば2-メタクリロイルオキシエチレンイソシアネートを適宜のブロック化剤でブロックしてなるイソシアネート単量体

とメタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドとの共重合体、上記ブロック化イソシアネートと4-ビニルピリジンおよびメタクリル酸ヒドロキシエチルとの共重合体の4級化物、1,1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミンメタクリルイミドのようなアミンイミド基を有するビニル単量体とメタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドとの共重合体などを挙げることができる。

【0048】上記の重合体AおよびBは、いずれも水や10アルコールに可溶性である。したがって、本発明において正荷電性基を有する有機架橋重合体層は、例えば次のような種々の方法によって複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の上に形成することができる。

【0049】重合体Aを架橋してなる架橋重合体層を形成するには、重合体Aの水溶液またはアルコール溶液を複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に塗布した後、乾燥し、多官能架橋剤としてのポリイソシアネート化合物を溶解させた溶液を接触させ、必要に応じて加熱して、重合体Aを分子間に架橋させればよい。

【0050】また別の方法として、重合体Aの水溶液またはアルコール溶液に前記したようなブロック剤にてブロック化した多官能ポリイソシアネート化合物を加え、得られた溶液を複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に塗布した後、このブロック化ポリイソシアネートの解離温度以上の温度に加熱し、ポリイソシアネート化合物を遊離させ、重合体Aと架橋反応させてもよい。

【0051】ここで用いる架橋剤としてのポリイソシアネート化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、トリレンジイソシアネートやジフェニルメタンジイソシアネート、それらの多量体、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(p-イソシアネートフェニル)チオフォスファイト、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの付加体、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアネートとの付加体などを挙げることができる。

【0052】また、前記重合体Bの架橋重合体層を複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に形成するには、例えば重合体Bの水またはアルコール溶液をポリアミド系スキン層上に塗布し、ブロック化イソシアネートの解離温度以上の温度に加熱し、イソシアネート基を遊離させて、分子間及び/または分子内で架橋させればよい。

【0053】また、上述したイソシアネート基と水酸基による架橋反応を促進するために、架橋反応に際して、必要に応じて、3級アミンや有機スズ化合物などの触媒を用いることもできる。

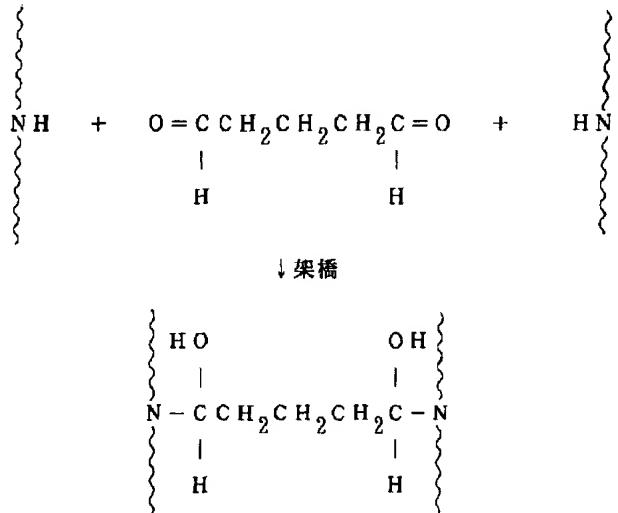
【0054】また上記のように有機重合体が架橋性の官能基を持たなくても、複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に正荷電性基を有する有機重合体を被覆後、電子線を照射したり、あるいは有機重合体溶液中に過酸化物

11

を混入し、複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に被覆後加熱するなどの方法によって、この有機重合体骨格上にラジカルを生じさせ、3次元架橋させることもできる。

【0055】本発明において、このようにして形成される正荷電性基を有する架橋有機重合体層の膜厚は、通常10オングストローム(1nm)乃至10μmの範囲が

(ポリエチレ (グルタルアルデヒド)  
ンイミン)



12

\* 好ましい。

【0056】前記正荷電性基を有する有機重合体としてポリエチレンイミンを用い、グルタルアルデヒドを架橋剤として用いた場合、下記式（化1）のような反応によりポリエチレンイミン架橋層が形成される。

(0057)

[化 1 ]

(ポリエチレンイミン)

【0058】前記において使用するポリエチレンイミンの好ましい平均分子量は、300以上、さらに好ましくは500以上である。ポリエチレンイミンの平均分子量の上限は特に限定されるものではないが、通常500,000程度である。また得られたポリエチレンイミン架橋層の好ましい厚さは1nm～10μmの範囲である。

[0059]

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0060】(参考例1)正荷電性基を有する有機重合体形成用モノマーの一成分の合成例。メチルエチルケトキシム29gをベンゼン50gに溶解し、この溶液に25℃の温度で2-メタクロイルオキシエチレンイソシアネート51.6gを約40分を要して滴下し、さらに45℃で2時間攪拌した。得られた反応生成物をプロトンNMRにて分析して、2-メタクロイルオキシエチレンイソシアネートにほぼ定量的にメチルエチルケトキシムが付加しているブロック化物であることを確認した。

【0061】(参考例2) 正荷電性基を有する有機重合体の合成例。メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド16gと参考例1で得たブロック化イソシアネート化合物8gとをメタノール60gに溶解させ、これにアゾビスイソブチロニトリル0.4gを加え、窒素ガス雰囲気下に60℃で6時間攪拌し

※て、4級アンモニウム基および水酸基を有する共重合体を得た。

【0062】(実施例1) m-フェニレンジアミン

3. 0重量% ラウリル硫酸ナトリウム 0.15重量

30 %、トリエチルアミン 3. 0重量%、カンファースルホン酸 6. 0重量%、イソプロピルアルコール 5重量%を含有した水溶液を溶液Aとして、微多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、余分の溶液Aを除去して支持膜上に上記溶液Aの層を形成した。

【0063】次いで、かかる支持膜の表面に、トリメシン酸クロライド 0.20重量%、イソプロピルアルコール 0.05重量%を含む炭化水素系溶剤“IP1016”(出光化学株式会社製イソパラフィン系炭化水素溶剤)からなる溶液を溶液Bとして調整し、溶液Aと接触させ、その後120℃の熱風乾燥機の中で3分間保持して、支持膜上に重合体薄膜(ポリアミド系スキン層)を形成させ、複合逆浸透膜を得た。(複合逆浸透膜A)得られた複合逆浸透膜の一部を水洗し、乾燥後、透過電子顕微鏡(TEM)にて複合逆浸透膜断面を分析し、そのポリアミド系スキン層の比表面積を測定したところ、比表面積は4.3であった。これは溶液Aにイソプロピルアルコールを添加したことにより、界面重縮合反応の際に逆浸透膜の表面形状が変化したものである。イソプロピルアルコール以外であっても溶解度パラメーターが8~14(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>の化合物を界面重縮合反応の

際に存在させると、同様に逆浸透膜の表面形状が変化することを本発明者らは確認している。

【0064】参考例2で得た共重合体1gを水に溶解させ、1重量%水溶液を作製した。これに架橋触媒として1,4-アザビシクロ(2,2,2)オクタン0.005gを加えた。このようにして得られた溶液を、上記の複合逆浸透膜Aのポリアミド系スキン層の上に塗布し、150°Cで10分間加熱し、前記共重合体を架橋させて正荷電性を有する複合逆浸透膜を得た(複合逆浸透膜B)。

【0065】複合逆浸透膜Bを塩化ナトリウム1500ppmを含有するpH6.5の水溶液で操作圧力15kgf/cm<sup>2</sup>、温度25°Cにて評価したところ、塩の膜透過阻止率は99%以上、透過水量は1.5m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日であった。この評価液にカチオン系界面活性剤を1000ppm混合し、更に1hr運転した。1hr後、評価液を同様の組成の新しい評価液と入れ換えて透過水量を測定したところ、1.3m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日と初期値に対し、約1割透過水量が低下するものの、十分に高い透過水量を示した。

【0066】(比較例1)複合逆浸透膜Aを実施例1と同様、塩化ナトリウム1500ppmを含有するpH6.5の水溶液を用いて初期評価したところ、塩の膜透過阻止率は99%、透過水量は2.1m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日であった。統いてこの組成の評価液に更にカチオン系界面活性剤を1000ppm混合した評価液を用いて実施例1と同様に運転した後、透過水量を測定したところ、0.6m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日と初期値に対し、約7割透過水量が著しく低下した。

【0067】(実施例2)複合逆浸透膜Aにポリエチレンイミン1重量%を供給純水中に添加し、逆浸透処理した後、系内を水洗し、供給純水中にグルタルアルデヒドを1重量%を添加し、処理を行いポリエチレンイミンを架橋させて、正荷電性基を有する複合逆浸透膜を得た(複合逆浸透膜C)。

【0068】複合逆浸透膜Cを実施例1と同様、初期評

価したところ、塩の膜透過阻止率は99%、透過水量は1.2m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日であった。統いてこの組成の評価液に更にカチオン系界面活性剤を1000ppm混合した評価液を用いて実施例1と同様に運転した後、透過水量を測定したところ、1.1m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日と十分に高い透過水量を示した。

【0069】以上の様に、透過水量が著しく低下するカチオン系有機物および/または両性系有機物を含む溶液の脱塩処理においても、本発明の複合逆浸透膜を用いる10処理方法であれば、透過水量が著しく低下することもなく安定して運転することができる。

【0070】

【発明の効果】本発明の複合逆浸透膜による処理方法は、運転ランニングコストの安いポリアミド系のスキン層を持つ複合逆浸透膜を用いて、カチオン系有機物および/または両性系有機物を含む溶液を、高い透過水量でかつ安定して処理できる水の脱塩や有効成分の濃縮などに有効な水処理方法を提供できる。

【0071】前記効果を奏する事から、本発明方法は、20例えば、カチオン系有機物および/または両性系有機物を含む溶液の脱塩などに好適に用いられ、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れ等から、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去回収し、ひいては処理された溶液が再使用できるので排水を少なくする排水のクローズ化に寄与することができる。また食品用途等での有効成分の濃縮等や、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。

【0072】かかる複合逆浸透膜を利用した処理方法30は、従来の複合逆浸透膜では透過水量が著しく低下し運転が不可能であったカチオン系有機物および/または両性系有機物を含む溶液での運転が可能である。例えば、カチオン系界面活性剤や両性界面活性剤を含む排水の処理や、アニオン交換樹脂などからのカチオン性モノマーの溶出がある液の処理などに好適に用いることができる。

## フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>6</sup>

C 0 9 D 179/02

識別記号

府内整理番号

P L T

F I

C 0 9 D 179/02

技術表示箇所

P L T

10-033958

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed description]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the art of the solution by the compound reverse osmosis membrane covered with the organic polymer layer in which the compound reverse osmosis membrane used for processing has a right electric-charge nature machine for the front face of a polyamide system skin in detail about the art using the compound reverse osmosis membrane, in order to separate alternatively the component in the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance.

[0002]

[Prior art] since a cellulose acetate system reverse osmosis membrane seldom adsorbs the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance when desalting the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance using the conventional compound reverse osmosis membrane -- comparatively -- transparency -- the cellulose acetate system reverse osmosis membrane marketed now although amount of water is stable -- each -- 30kgf/cm<sup>2</sup> The operating pressure of order is required and running costs, such as electrical charges, are high. on the other hand -- 15kgf/cm<sup>2</sup> since the compound reverse osmosis membrane which has the skin of the polyamide system which can be operated by the operating pressure of order is generally negative electric-charge nature a little -- the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance in a solution -- a layer -- adsorbing -- transparency -- amount of water was not able to fall remarkably and was not able to operate It was not able to stabilize and operate in the complete treatment using the compound reverse osmosis membrane of the sewage which contains a cation system surfactant and/or an amphoteric system surfactant especially. moreover, processing of the liquid which has the elution of the cation nature monomer from an anion exchange resin etc. in ultrapure-water manufacture intended use -- also setting -- the above-mentioned absorption phenomenon sake -- transparency -- since amount of water falls remarkably -- beforehand -- the number of books of a compound reverse osmosis membrane element -- increasing -- transparency -- a high cost, such as compensating a fallen part of amount of water, had started Therefore, the art which can perform a desalting, concentration, etc. of the solution containing these cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance is expected using the compound reverse osmosis membrane with the skin of a polyamide system.

[0003]

[Object of the Invention] the solution which contains the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance using the compound reverse osmosis membrane in which the purpose of this invention has the skin of the cheap polyamide system of an operation running cost -- high transparency -- amount of water -- and it is in being stabilized and offering the water-treatment technique effective in the desalting which can be processed, concentration of an active principle, etc.

[0004]

[The means for solving a technical problem] In order to attain the aforementioned purpose, the art by the compound reverse osmosis membrane of this invention By the compound reverse osmosis membrane which the compound reverse osmosis membrane which uses the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance for processing in the technique of processing by the compound reverse osmosis membrane turns into from the fine porosity base material which supports a polyamide system skin and this The polyfunctional nature amine compound with which the above-mentioned polyamide system skin has two or more reactant amino groups, the negative electric-charge nature compounded from the polyfunctional nature acid halide which has two or more reactant acid halide machines -- bridge formation -- it is a polyamide system skin and the front face of the aforementioned skin is characterized by being covered with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine by covering the front face of a polyamide system skin with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine, the aforementioned polyamide system skin is adsorbed in the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance -- it can prevent -- transparency of a compound reverse osmosis membrane -- there is no fall of amount of water, and continuous running can be stabilized and carried out

[0005] In the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention, it is desirable that the specific surface area of the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane is three or more. making specific surface area of a polyamide system skin or more into three -- good transparency -- amount of water can be realized and it is desirable Moreover, although especially limitation does not have the upper limit of the specific surface area of a

polyamide system skin, it is desirable that it is usually 1000 or less. In addition, it is defined by the following formula as the specific surface area of the aforementioned skin used in this invention.

[0006] Specific-surface-area =(surface area of skin)/of a skin (surface area of a fine porosity base material)

The surface area of the above-mentioned skin expresses the surface area of the field of the side in contact with the liquid which becomes the field in contact with the fine porosity base material and the field of an opposite side, i.e., the processing object supplied. On the other hand, the surface area of a fine porosity base material expresses the surface area of the field in contact with the aforementioned skin.

[0007] The technique of asking for the above-mentioned surface area and specific surface area can be searched for according to the technique of asking for a general surface area and general specific surface area, and especially technique is not limited. For example, a surface-area measuring device, a specific-surface-area measuring device, a scanning electron microscope (SEM, FE-SEM), a transmission electron microscope (TEM), etc. are mentioned.

[0008] moreover, the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention -- setting -- the polyamide system skin of the aforementioned compound reverse osmosis membrane -- all -- aromatic -- bridge formation -- it is desirable that it is a polyamide the aforementioned skin \*\*\*\*\* -- all -- aromatic -- bridge formation -- it is [ no performance degradation ] and is desirable, when carrying out a reuse, after chemical cleaning removes a slime, a scale, etc. which chemical resistance, such as chemical resistance, is excellent in, and adhered by long-term use etc. compared with the case where the skin which consists of an aliphatic polyamide by using the skin which consists of a polyamide is used

[0009] moreover, the time of the pH 6.5 aqueous solution in which the performance of a compound reverse osmosis membrane contains 1500 ppm of sodium chlorides at operating-pressure force 15kgf/cm<sup>2</sup> and the temperature of 25 degrees C estimating in the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention -- the rate of layer transparency prevention of a salt -- 90% or more and transparency -- it is desirable that amount of water is more than 1m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>, and a day transparency -- since it can operate by low voltage so that amount of water is high, since running costs, such as electrical charges, are made at a low price, it is desirable furthermore -- desirable -- transparency -- amount of water is more than 1.2m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>, and a day

[0010] Moreover, in the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention, it is desirable that the bridge is constructed over the organic polymer layer which has the right electric-charge nature machine which has covered the front face of the polyamide system skin of the aforementioned compound reverse osmosis membrane. transparency according [ can prevent the partial defluxion of an organic polymer layer which has the right electric-charge nature machine which has covered the front face by considering as the organic polymer layer over which the bridge was constructed at the time of continuous running and washing by the chemical etc., and ] to the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance -- amount of water -- a fall of a fall depressor effect can be prevented and it is desirable

[0011] moreover, between the inside of the molecule of the polymer in which the organic polymer layer which has the right electric-charge nature machine which has covered the front face of the polyamide system skin of the aforementioned compound reverse osmosis membrane in the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention has the 4th class ammonium and a hydroxyl group, and/or a molecule -- bridge formation -- it is desirable that it is an organic polymer layer this bridge formation -- it is easy, and a manufacture can demonstrate efficiently the processability ability mentioned above, and an organic polymer layer has it [ desirable ]

[0012] Moreover, in the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention, it is desirable that the organic polymer layer which has the right electric-charge nature machine which has covered the front face of the polyamide system skin of the aforementioned compound reverse osmosis membrane is an organic polymer layer which constructed the bridge in polyethyleneimine. this bridge formation -- it is easy, and a manufacture can demonstrate efficiently the performance mentioned above and an organic polymer layer has it [ desirable ]

[0013]

[Gestalt of implementation of invention] The manufacture technique of the reverse osmosis membrane used for this invention itself can be manufactured with reference to various kinds of manufacturing methods known conventionally [ of the compound reverse osmosis membrane which is not limited especially, for example, has a polyamide system skin ], if it is the process from which the compound reverse osmosis membrane which satisfies the above-mentioned property is obtained.

[0014] The polyamide system skin of the compound reverse osmosis membrane used for the above mentioned this invention At for example, the time of the interfacial-polycondensation reaction of the compound which has two or more reactant amino groups, and the multi-functionality acid halogenated compound which has two or more reactant acid halide machines A solubility parameter is 8-14(cal/cm<sup>3</sup>) 1/2. Compound, For example, when at least one compound chosen out of alcohols, ether, ketones, ester, halogenated hydrocarbons, and sulphur-containing compounds makes it exist, it can manufacture. As such alcohols, for example Ethanol, propanol, A butanol, butyl alcohol, 1-pentanol, 2-pentanol, t-amyl alcohol, isoamyl alcohol, isobutyl alcohol, Isopropyl alcohol, an undeca Norian, 2-ethyl butanol, 2-ethyl hexanol, an octanol, a cyclohexanol, a tetrahydrofurfuryl alcohol, Neopentyl glycol, t-butanol, benzyl alcohol, a 4-methyl-2-pentanol, A 3-methyl-2-butanol, pentyl alcohol, allyl alcohol, ethylene glycol, a diethylene glycol, a triethylene glycol, a tetraethylene glycol, etc. are mentioned.

[0015] As ether, moreover, for example, an anisole, the ethyl isoamyl ether, An ethyl-t-butyl ether, an ethyl benzyl ether, a crown ether, A cresyl methyl ether, a \*\*\*\*\* amyl ether, a diisopropyl ether, Diethylether, a dioxane, diglycidyl ether, a cineole, A diphenyl ether, dibutyl ether, the dipropyl ether, a dibenzyl ether, A wood ether, a tetrahydropyran, a tetrahydrofuran, a trioxane, A dichloroethyl ether, the butylphenyl ether, a furan, a methyl-t-butyl ether, Mono-dichloro

diethylether, an ethylene glycol wood ether, Ethylene glycol diethylether, ethylene glycol dibutyl ether, An ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, An ethylene glycol monobutyl ether, a diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, diethylene-glycol dibutyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, a diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, a diethylene chlorohydrin, etc. are mentioned.

[0016] Moreover, as ketones, for example, an ethyl \*\*\*\*\* ketone, diacetone alcohol, a diisobutyl ketone, a cyclohexanone, 2-heptanone, a methyl isobutyl ketone, a methyl ethyl ketone, etc. are mentioned.

[0017] Moreover, as ester, methyl formate, an ethyl formate, a formic-acid propyl, formic-acid butyl, a formic-acid isobutyl, a formic-acid isoamyl, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, an isobutyl acetate, amyl acetate, etc. are mentioned.

[0018] Moreover, as halogenated hydrocarbons, an allyl chloride, a chlorination amyl, a dichloromethane, a dichloroethane, etc. are mentioned. Moreover, as sulphur-containing compounds, dimethyl sulfoxide, a sulfo run, a thio run, etc. are mentioned.

[0019] Alcohols and ether are desirable also especially of these. These compounds can be independent or can be made to exist by the plurality. These solubility parameters are 8-14(cal/cm<sup>3</sup>) 1/2. The amount of the compound used The polyfunctional nature amine compound used for the modality and interfacial polycondensation of the compound, Since it differs [ the modality of multi-functionality acid halogenated compound, and ] by whether it adds to which [ of the solution (henceforth solution Y) containing the solution (henceforth solution X) or multi-functionality acid halogenated compound containing the aforementioned polyfunctional nature amine compound ] one Although it does not limit especially, a solubility parameter is 8-14(cal/cm<sup>3</sup>) 1/2 to solution X. When adding the matter (henceforth matter Z), the desirable addition is 10 - 50 % of the weight based on the sum weight of solution X and matter Z. At less than 10 % of the weight, if the effect of raising water permeability is in the inclination which is not demonstrated enough and exceeds 50 % of the weight, it will become the inclination that the rate of layer transparency prevention of a salt falls. Moreover, when adding matter Z to solution Y, the desirable addition is 0.001 - 10 % of the weight based on the sum weight of solution Y and matter Z. At less than 0.001 % of the weight, if the effect of raising water permeability is in the inclination which is not demonstrated enough and exceeds 10 % of the weight, it will become the inclination that the rate of layer transparency prevention of a salt falls. in addition, this solubility parameter -- 8-14(cal/cm<sup>3</sup>) 1 / 2 the solution containing the solution or multi-functionality acid halogenated compound with which a compound contains the aforementioned polyfunctional nature amine compound -- at least -- on the other hand -- or you may add to both

[0020] This solubility parameter is 8-14(cal/cm<sup>3</sup>) 1/2. By selecting the amount used and the modality of compound suitably, the specific surface area of a polyamide system skin etc. can be adjusted.

[0021] Although the polyamide system skin of the compound reverse osmosis membrane used for the above mentioned this invention is compounded by the interfacial-polycondensation reaction of the polyfunctional nature amine compound which has two or more reactant amino groups, and the multi-functionality acid halogenated compound which has two or more reactant acid halide machines as mentioned above As a polyfunctional nature amine compound used, especially if it is the polyfunctional amine which has two or more reactant amino groups, it will not be limited, but aromatic series, aliphatic series, or an alicyclic polyfunctional amine is mentioned.

[0022] As such an aromatic polyfunctional amine, the aromatic polyfunctional amine of carbon numbers 6-11 is mentioned, and, specifically, m-phenylenediamine, p-phenylene diamine, 1 and 3, 5-triamino benzene, 1 and 2, 4-triamino benzene, 8, 5-diamino benzoic acid, 2, 4-diaminotoluene, 2, 4-diamino anisole, an amidol, a xylylene diamine, etc. are mentioned, for example.

[0023] Moreover, as an aliphatic polyfunctional amine, the aliphatic polyfunctional amine of carbon numbers 2-11 is mentioned, and, specifically, ethylenediamine, a propylenediamine, a tris (2-aminoethyl) amine, etc. are mentioned, for example.

[0024] Moreover, as an alicyclic polyfunctional amine, the alicyclic polyfunctional amine of carbon numbers 4-11 is mentioned, and, specifically, 1, 3-diamino cyclohexane, 1, 2-diamino cyclohexane, 1, 4-diamino cyclohexane, a piperazine, 2, 5-dimethyl piperazine, 4-aminomethyl piperazine, etc. are mentioned, for example.

[0025] These amines may be used independently and may use two or more sorts together. Especially an aromatic polyfunctional amine is desirable among these polyfunctional nature amine compounds. Moreover, as a polyfunctional nature acid halide used by this invention, especially if it is the multi-functionality acid halogenated compound which has two or more reactant acid halide machines, it will not be limited, but polyfunctional nature acid halides, such as aromatic series, aliphatic series, and alicyclic, are mentioned.

[0026] As such an aromatic polyfunctional nature acid halide, the aromatic polyfunctional nature acid halide of carbon numbers 8-16 is mentioned, and, specifically, trimesic-acid chloride, terephthalic-acid chloride, isophthalic-acid chloride, biphenyl dicarboxylic-acid chloride, naphthalene dicarboxylic-acid dichloride, benzene tris \*\*\*\*\* acid chloride, benzene disulfon acid chloride, \*\*\*\*\* nil benzene dicarboxylic-acid chloride, etc. are mentioned, for example.

[0027] Moreover, as an aliphatic polyfunctional nature acid halide, the aliphatic polyfunctional nature acid halide of carbon numbers 4-12 is mentioned, and, specifically, propane tricarboxylic-acid chloride, butane tricarboxylic-acid chloride, pentane tricarboxylic-acid chloride, glutaryl halide, horse mackerel \*\*\*\*\* halide, etc. are mentioned, for example.

[0028] moreover, as an alicyclic polyfunctional nature acid halide The alicyclic polyfunctional nature acid halide of carbon numbers 6-14 is mentioned. for example, specifically Cyclopropane tricarboxylic-acid chloride, cyclobutane tetrapod carboxylic-acid chloride, Cyclopentane tricarboxylic-acid chloride, cyclopentane tetrapod carboxylic-acid chloride,

Cyclohexane tricarboxylic-acid chloride, tetrahydro furan tetrapod carboxylic-acid chloride, Cyclopentane dicarboxylic-acid chloride, cyclobutane dicarboxylic-acid chloride, cyclohexane dicarboxylic-acid chloride, tetrahydro flange carboxylic-acid chloride, etc. are mentioned.

[0029] These acid halide may be used independently and may be used as two or more sorts of mixture. An aromatic polyfunctional nature acid halide is especially desirable among these polyfunctional nature acid halides.

[0030] Moreover, since the polyamide system skin needs to construct the bridge, it needs the thing of either a polyfunctional nature amine compound or a polyfunctional nature acid halide and both for which suppose a part at least and the polyfunctional nature amine compound of three or more organic functions and/or the polyfunctional nature acid halide of three or more organic functions are used. Of course, both a polyfunctional nature amine compound, and polyfunctional nature both [ one side or ] may be compounds of three or more organic functions. the amount of each of the polyfunctional nature amine compound usually used although what is necessary is just to choose suitably the amount of the polyfunctional nature amine compound of three or more organic functions, and/or the polyfunctional nature acid halide used of three or more organic functions according to the grade of the bridge formation made into the purpose, or a polyfunctional nature acid halide -- receiving -- the ten mol % - 100 mol domain of % -- it is more preferably used in [ 20 mol / % - 100 mol ] %

[0031] in addition, this invention -- setting -- negative electric-charge nature -- bridge formation -- the negative electric-charge nature of a polyamide system skin -- bridge formation -- a polyamide means that the electric charge of the layer which consists of a polyamide system skin in case pH is 7 indicates negative to be Generally it is a polyamide. - It is NH2. It has a machine and -COOH base and sets to an acid field. - NH2 Since a machine becomes -NH3+, the inclination which shows positive electric-charge nature becomes strong, and it sets to an alkaline field, and -COOH base is -COO. - Since it becomes, the inclination which shows negative electric-charge nature becomes strong. In a usual polyamide, the negative electric-charge nature in pH 7 field is strong.

[0032] carrying out the interfacial polymerization of the aforementioned polyfunctional nature amine compound and the aforementioned polyfunctional nature acid halide on a fine porosity base material in this invention -- a fine porosity base material top -- bridge formation -- the thin film which makes a polyamide a principal component, i.e., the compound reverse osmosis membrane in which the polyamide system skin was formed, is obtained

[0033] Especially if the fine porosity base material which supports the aforementioned polyamide system skin in this invention is the object which can support the thin film which consists of a polyamide system skin, it will not be limited, but various kinds of things currently used as a fine porosity base material of a compound reverse osmosis membrane are used. For example, although various things, such as a polysulfone, a poly-aryl ether sulfone like polyether sulphone, a polyimide, and a polyvinylidene fluoride, can be mentioned, the fine porosity supporting lamella which consists of a polysulfone and a poly-aryl ether sulfone is especially used preferably from a stable point chemically, mechanically, and thermally. Usually, about 25-125 micrometers, although such a fine porosity base material has the thickness of about 40-75 micrometers, it is not necessarily preferably limited to these.

[0034] The solution which contains the aforementioned polyfunctional nature amine compound (amine component) on a fine porosity base material in a detail more (the aqueous solution is usually used.) Subsequently, the solution containing the aforementioned polyfunctional nature acid halide (acid halide component) (an organic-solvent solution is usually used.) \*\*\*\* -- the becoming layer -- the layer top of the above 1st -- forming -- an interfacial polycondensation -- carrying out -- bridge formation -- it can obtain by making the thin film (polyamide system skin) which consists of a polyamide form on a fine porosity base material

[0035] In order that the solution containing a polyfunctional nature amine compound may make \*\*\*\* easy or may raise the performance of the compound reverse osmosis membrane obtained, little inclusion of the polyhydric alcohol, such as polymers, such as polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, and a polyacrylic acid, and a sorbitol, a glycerol, can be carried out further.

[0036] Moreover, the amine salt of a publication, for example, the salt by tetrapod alkylammonium halide, alkylamine, and the organic acid etc., is suitably used for a publication-number 187135 [ two to ] official report in respect of improving the absorptivity to the fine porosity base material of the amine solution which makes \*\*\*\* easy, promoting a condensation reaction, etc.

[0037] Moreover, surfactants, such as dodecylbenzene sulfonic-acid sodium, a sodium dodecyl sulfate, and a sodium lauryl sulfate, can also be made to contain. These surfactants have an effect in improving the wettability to the fine porosity base material of the solution containing a polyfunctional amine compound.

[0038] Furthermore, in order to promote the polycondensation reaction in the aforementioned interface, it is also useful to use an acylation catalyst etc. as a catalyst, using the sodium hydroxide for removing the hydrogen halide generated at an interfacial-polycondensation reaction and phosphoric-acid 3 sodium.

[0039] In the solution containing the solution and polyfunctional nature amine compound containing the aforementioned polyfunctional nature acid halide, although especially the concentration of a polyfunctional nature acid halide and a polyfunctional nature amine compound is not limited, a polyfunctional nature acid halide is usually 0.05 - 1 % of the weight preferably 0.01 to 5% of the weight, and a polyfunctional nature amine compound is usually 0.5 - 5 % of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight.

[0040] The solution which contains a polyfunctional nature amine compound on a fine porosity base material is covered, and after covering the solution which contains a polyfunctional acid halogenide subsequently to a it top, a respectively excessive solution is removed. thus, subsequently usually, about 20-150 degrees C -- desirable -- about 70-130 degrees C -- it is -- for

about 1 - 10 minutes -- desirable -- the stoving during about 2 - 8 minutes -- carrying out -- negative electric-charge nature -- bridge formation -- the thin film of water permeability which consists of a polyamide, i.e., negative electric-charge nature, -- bridge formation -- a polyamide system skin is made to form This thin film usually has preferably about 0.05-2 micrometers of the thickness in the domain of about 0.10-1 micrometer.

[0041] next, this invention -- setting -- negative electric-charge nature -- bridge formation -- the front face of a polyamide system skin must be covered with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine the time of processing the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance, when not covered with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine -- transparency -- amount of water falls remarkably

[0042] the compound reverse osmosis membrane used by this invention -- setting -- negative electric-charge nature -- bridge formation -- especially the chemical structure of the organic polymer which has the right electric-charge nature machine is not limited that the front face of a polyamide system skin should just be covered with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine However, as for the field of endurance and long term stability to the concerned organic polymer, what constructs a bridge is desirable.

[0043] this invention -- setting -- points, such as workability and workability, to the organic polymer itself [ concerned ] -- a solvent -- soluble \*\*\*\*\* -- things are desirable, therefore what constructs a bridge 3 dimensions after covering on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane is desirable As such an organic polymer, it has in a molecule a right electric-charge nature machine and the functional group which causes crosslinking reaction, and a \*\*\*\*\* thing is used for a solvent in itself. For example, as an example, the polymer (henceforth polymer B) which has at least two hydroxyl groups and/or an amino group, and two protected isocyanate machines in a molecule is mentioned with the polymer (henceforth polymer A) which has at least two hydroxyl groups and/or an amino group in a molecule with a right electric-charge nature machine, and a right electric-charge nature machine.

[0044] An ammonium, a phosphonium machine, a sulfonium machine, etc. can be mentioned as a right electric-charge nature machine here. Moreover, the protected isocyanate machine means the isocyanate machine blocked using the blocking agent, or the isocyanate machine protected in the type of an amine imide machine.

[0045] Various things are known, for example, the blocking agent for blocking an isocyanate machine can mention oximes, such as alcohols, such as phenolss, such as a phenol and cresol, a methanol, ethanol, and a methyl cellosolve, methyl ethyl ketoxime, and an acetaldehyde oxime.

[0046] As the above-mentioned polymer A, the 4th class ghost of the homopolymer of methacrylic-acid hydroxypropyl trimethylammoniumchloride and the copolymer with the monomer in which other polymerizations are possible, the copolymer of ethyl-methacrylate trimethylammonium chloride and methacrylic-acid hydroxyethyl, and the copolymer of 4-vinylpyridine and methacrylic-acid hydroxyethyl etc. can be mentioned, for example.

[0047] Moreover, the copolymer of the isocyanate monomer and methacrylic-acid hydroxypropyl trimethylammoniumchloride which come to block a 2-methacryloyl oxyethylene isocyanate by the proper blocking agent as the above-mentioned polymer B, for example, The above-mentioned blocking isocyanate, 4-vinylpyridine, and the 4th class ghost of the copolymer with methacrylic-acid hydroxyethyl, The copolymer of the vinyl monomer and methacrylic-acid hydroxypropyl trimethylammoniumchloride which have an amine imide machine like a 1 and 1-dimethyl-1-(2-hydroxy propyl) amine methacrylic imide etc. can be mentioned.

[0048] The above-mentioned polymers A and B are all fusibilities at water or alcohol. Therefore, the organic cross-linked-polymer layer which has a right electric-charge nature machine in this invention can be formed, for example on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane by the following various technique.

[0049] What is necessary is to dry, to contact the solution in which the poly-isocyanate compound as a polyfunctional cross linking agent was melted, to heat it if needed, and just to make polymer A construct a bridge between molecules, after applying the aqueous solution or the alcoholic solution of polymer A on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane, in order to form the cross-linked-polymer layer which comes to construct a bridge in polymer A.

[0050] Moreover, after applying the solution which adds the polyfunctional poly isocyanate compound blocked in a block agent which was described above in the aqueous solution or the alcoholic solution of polymer A, and was obtained as an option on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane, it may heat to the temperature more than the dissociation temperature of this blocking poly isocyanate, a poly-isocyanate compound may be separated, and crosslinking reaction may be carried out to polymer A.

[0051] Although especially the poly-isocyanate compound as a cross linking agent used here is not limited, it can mention the adduct of tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, those polymers, isophorone diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, triphenylmethane triisocyanate, a tris (p-isocyanate phenyl) thio \*\*\*\*\* fight, a trimethylol propane, and tolylene diisocyanate, the adduct of a trimethylol propane and xylylene diisocyanate, etc., for example.

[0052] Moreover, what is necessary is to apply the water or the alcoholic solution of polymer B on a polyamide system skin, to heat to the temperature more than the dissociation temperature of a blocking isocyanate, to separate an isocyanate machine, and just to make a bridge construct between molecules and/or within a molecule, in order to form the cross-linked-polymer layer of the aforementioned polymer B on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane.

[0053] Moreover, in order to promote the crosslinking reaction by the isocyanate machine and hydroxyl group which were mentioned above, in case of crosslinking reaction, catalysts, such as tertiary amine and an organotin compound, can also be used if needed.

[0054] Moreover, even if an organic polymer does not have the functional group of a cross linking as mentioned above, a peroxide is mixed irradiating an electron ray \*\*\*\* or into an organic polymer solution after covering the organic polymer which has a right electric-charge nature machine on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane, a radical can be produced and 3 dimensions can also be made to construct a bridge on this organic polymer skeleton by carrying out a covering afterbaking on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane etc.

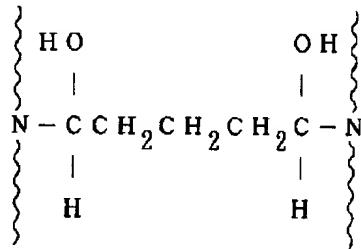
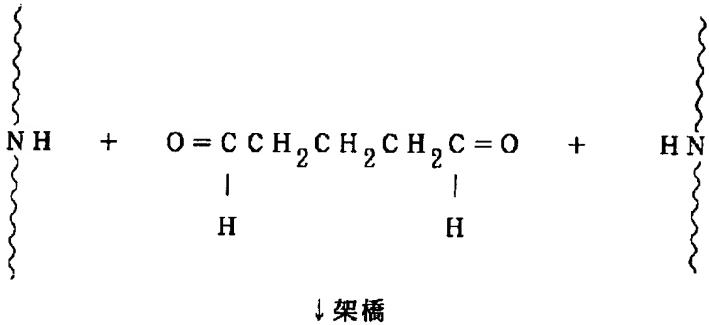
[0055] the bridge formation which has the right electric-charge nature machine which does in this way and is formed in this invention -- the thickness of an organic polymer layer usually has the desirable domain of 10A (1nm) or 10 micrometers

[0056] the case where a glutaraldehyde is used as a cross linking agent, using polyethyleneimine as an organic polymer which has the aforementioned positive electric-charge nature machine -- a reaction like the following formula (\*\* 1) -- polyethyleneimine -- bridge formation -- a layer is formed

[0057]

[-izing 1]

(ポリエチレ (グルタルアルデヒド) (ポリエチレ  
ンイミン) ンイミン)



[0058] The desirable average molecular weight of the polyethyleneimine used in the above is 500 or more still preferably 300 or more. Although especially the upper limit of the average molecular weight of polyethyleneimine is not limited, it is usually about 500,000. moreover, the obtained polyethyleneimine -- bridge formation -- the domain of the thickness with a desirable layer is 1nm - 10 micrometers

[0059]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited at all by these examples.

[0060] (Example 1 of reference) The synthetic example of one component of the monomer for organic polymer formation which has a positive electric-charge nature machine. Methyl ethyl ketoxime 29g was melted in benzene 50g, at the temperature of 25 degrees C, this solution took about 40 minutes, 2-\*\*\*\*\* roil oxyethylene isocyanate 51.6g was dropped at it, and it stirred at 45 more degrees C for 2 hours. The obtained resultant was analyzed in proton NMR and it checked that it was the block ghost which the methyl ethyl ketoxime has added to 2-\*\*\*\*\* roil oxyethylene isocyanate almost quantitatively.

[0061] (Example 2 of reference) The synthetic example of the organic polymer which has a positive electric-charge nature machine. 8g of the blocking isocyanate compounds obtained in methacrylic-acid hydroxypropyl trimethylammoniumchloride 16g and the example 1 of reference was melted in methanol 60g, azobisisobutyronitril 0.4g was added to this, it stirred at 60 degrees C under the nitrogen gas ambient atmosphere for 6 hours, and the copolymer which has the 4th class ammonium and a hydroxyl group was obtained.

[0062] (Example 1) m-phenylenediamine 3.0 % of the weight, sodium lauryl sulfate 0.15 % of the weight, triethylamine 3.0 % of the weight, camphor sulfonic acid 6.0 % of the weight, isopropyl alcohol The fine porosity polysulfone supporting lamella was made to contact, having used the aqueous solution containing 5 % of the weight as solution A, excessive solution A was removed, and the layer of the above-mentioned solution A was formed on the supporting lamella.

[0063] Subsequently, it is trimesic-acid chloride to the front face of such a supporting lamella. 0.20 % of the weight, isopropyl alcohol Adjusted the solution which consists of a hydrocarbon system solvent "IP1016" (isoparaffin system hydrocarbon solvent by Idemitsu chemistry incorporated company) containing 0.05 % of the weight as solution B, made

solution A contact, held for 3 minutes in the 120-degree C hot air drying equipment after that, the polymer thin film (polyamide system skin) was made to form on a supporting lamella, and the compound reverse osmosis membrane was obtained. (Compound reverse osmosis membrane A)

When a part of obtained compound reverse osmosis membrane was rinsed, the compound reverse osmosis membrane cross section was analyzed in the transmission electron microscope (TEM) after xeransis and the specific surface area of the polyamide system skin was measured, specific surface area was 4.3. When this added isopropyl alcohol to solution A, the shape of surface type of a reverse osmosis membrane changes in the case of an interfacial-polycondensation reaction. Even if it is except isopropyl alcohol, a solubility parameter is 8-14(cal/cm<sup>3</sup>) 1/2. If a compound is made to exist in the case of an interfacial-polycondensation reaction, this invention persons will check that the shape of surface type of a reverse osmosis membrane changes similarly.

[0064] 1g of the copolymers obtained in the example 2 of reference was melted in water, and the aqueous solution was produced 1% of the weight. this -- bridge formation -- 1 and 4-azabicyclo (2, 2, 2) octane 0.005g was added as a catalyst. Thus, the obtained solution was applied on the polyamide system skin of the above-mentioned compound reverse osmosis membrane A, and was heated for 10 minutes at 150 degrees C, and the compound reverse osmosis membrane which the aforementioned copolymer is made to construct a bridge and has right electric-charge nature was obtained (compound reverse osmosis membrane B).

[0065] the place which evaluated compound reverse osmosis membrane B by the pH 6.5 aqueous solution containing 1500 ppm of sodium chlorides at operating-pressure force 15kgf/cm<sup>2</sup> and the temperature of 25 degrees C -- the rate of layer transparency prevention of a salt -- 99% or more and transparency -- amount of water was 1.5m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>, and a day 1000 ppm of cation system surfactants were mixed in this evaluation liquid, and also 1hr operation was carried out. after 1hr and evaluation liquid -- the new evaluation liquid of the same composition -- changing -- transparency -- the place which measured amount of water -- 1.3m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> and a day, and initial value -- receiving -- about ten percent transparency -- although amount of water falls -- transparency high enough -- amount of water was shown

[0066] (Example 1 of a comparison) the place which carried out initial evaluation of the compound reverse osmosis membrane A like the example 1 using the pH 6.5 aqueous solution containing 1500 ppm of sodium chlorides -- the rate of layer transparency prevention of a salt -- 99% and transparency -- amount of water was 2.1m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>, and a day then, transparency after operating like an example 1 in the evaluation liquid of this composition using the evaluation liquid which mixed 1000 ppm of cation system surfactants further -- the place which measured amount of water -- 0.6m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> and a day, and initial value -- receiving -- about 70 percent transparency -- amount of water fell remarkably

[0067] (Example 2) After having added in the supply pure water to compound reverse osmosis membrane A and carrying out reverse-osmosis processing of the 1 % of the weight of the polyethyleneimine at it, rinsed the inside of a system, and added 1 % of the weight, processed the glutaraldehyde, polyethyleneimine was made to construct a bridge into a supply pure water, and the compound reverse osmosis membrane which has a right electric-charge nature machine was obtained (compound reverse osmosis membrane C).

[0068] the place which carried out initial evaluation of compound reverse osmosis membrane C like the example 1 -- the rate of layer transparency prevention of a salt -- 99% and transparency -- amount of water was 1.2m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>, and a day then, transparency after operating like an example 1 in the evaluation liquid of this composition using the evaluation liquid which mixed 1000 ppm of cation system surfactants further -- the place which measured amount of water -- 1.1m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> and a day, and transparency high enough -- amount of water was shown

[0069] as mentioned above, transparency -- if amount of water is an art using [ on desalting processing of the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance which fall remarkably, and ] the compound reverse osmosis membrane of this invention -- transparency -- it can stabilize and operate, without amount of water falling remarkably

[0070]

[Effect of the invention] the solution which contains the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance using the compound reverse osmosis membrane in which the art by the compound reverse osmosis membrane of this invention has the skin of the cheap polyamide system of an operation running cost -- high transparency -- amount of water -- and it is stabilized and the water-treatment technique effective in a desalting of the water which can be processed, concentration of an active principle, etc. can be offered

[0071] Since the aforementioned effect is done so and this invention technique can carry out the reuse of the solution which is used suitable for a desalting of the solution containing for example, the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance etc., carries out elimination recovery of the pollution source or effective matter contained in it from the dirt which is the pollution occurrence causes, such as dyeing drainage and electrodeposition-paint drainage, as a result was processed, it can contribute to closing-ization of the drainage which lessens drainage. Moreover, it can use for complete treatments, such as elimination of detrimental components, such as concentration of active principles, such as a food-grade way, etc. clean water, and sewage intended use.

[0072] the compound reverse osmosis membrane of the former [ art / using such a compound reverse osmosis membrane ] -- transparency -- operation with the solution with which amount of water falls remarkably and contains the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance which were not able to be operated is possible. For example, it can use suitable for processing of the drainage containing a cation system surfactant or an amphoteric surface active agent, processing of the liquid with the elution of the cation nature monomer from an anion exchange resin etc., etc.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim]

[Claim 1] By the compound reverse osmosis membrane which the compound reverse osmosis membrane which uses the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance for processing in the technique of processing by the compound reverse osmosis membrane turns into from the fine porosity base material which supports a polyamide system skin and this The polyfunctional nature amine compound with which the above-mentioned polyamide system skin has two or more reactant amino groups, the negative electric-charge nature compounded from the polyfunctional nature acid halide which has two or more reactant acid halide machines -- bridge formation -- the art by the compound reverse osmosis membrane to which it is a polyamide system skin and the front face of the aforementioned skin is characterized by being covered with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine

[Claim 2] The art by the compound reverse osmosis membrane of the claim 1 publication whose specific surface area of the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane is three or more.

[Claim 3] the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane -- all -- aromatic -- bridge formation -- the art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1 or 2 which consist of a polyamide

[Claim 4] the time of the pH 6.5 aqueous solution in which the performance of a compound reverse osmosis membrane contains 1500 ppm of sodium chlorides at operating-pressure force 15kgf/cm<sup>2</sup> and the temperature of 25 degrees C estimating -- the rate of layer transparency prevention of a salt -- 90% or more and transparency -- the art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1-3 whose amount of water is more than 1m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>, and a day

[Claim 5] The art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1-4 whose organic polymer layers which have the right electric-charge nature machine which has covered the front face of a polyamide system skin are the organic polymerization body membranes over which the bridge was constructed.

[Claim 6] between the inside of the molecule of the polymer in which the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine has the 4th class ammonium and a hydroxyl group, and/or a molecule -- bridge formation -- the art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1-5 which are organic polymer layers

[Claim 7] The art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1-5 whose organic polymerization body membranes which have a right electric-charge nature machine are the organic polymer layers which constructed the bridge in polyethyleneimine.

---

[Translation done.]